

4  
FR99/2652

REC'D 12 NOV 1999

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 OCT. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis. rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<p style="text-align: center;">Réservé à l'INPI</p> <p>DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>5.11.1998</b></p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</p> <p>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>98 13954 -</b></p> <p>DATE DE DÉPÔT <b>05 NOV. 1998</b></p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p><b>CABINET BEAU DE LOMENIE</b> <b>158, rue de l'Université</b> <b>75340 PARIS CEDEX 07</b></p>																	
<p>2 DEMANDE Nature du titre de propriété Industrielle</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention    <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité    <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p style="text-align: center;"> <input type="checkbox"/> demande initiale  <input type="checkbox"/> brevet d'invention    <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°         </p> <p>Établissement du rapport de recherche    <input type="checkbox"/> différé    <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance    <input type="checkbox"/> oui    <input type="checkbox"/> non</p> <p>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</p> <p style="text-align: center;"><b>"Préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en présence d'iridium et de platine"</b></p>		<p>n° du pouvoir permanent    références du correspondant    téléphone</p> <p><b>H246180/15-FG</b>    <b>01.44.18.89.00</b></p> <p>date</p>																	
<p>3 DEMANDEUR (S)    n° SIREN</p> <p>Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p style="text-align: center;"><b>ACETEX CHIMIE</b></p>		<p>code APE-NAF</p> <p>Forme juridique</p> <p style="text-align: center;"><b>Société Anonyme</b></p>																	
<p>Nationalité (s)    <b>Française</b></p> <p>Adresse (s) complète (s)</p> <p style="text-align: center;"><b>Tour Gan</b> <b>92082 PARIS LA DEFENSE 2</b></p>		<p>Pays</p> <p style="text-align: center;"><b>FR</b></p>																	
<p>En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/></p>																			
<p>4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs    <input type="checkbox"/> oui    <input checked="" type="checkbox"/> non    Si la réponse est non, fournir une désignation séparée</p>																			
<p>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES    <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois    <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission</p>																			
<p>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:25%;">pays d'origine</th> <th style="width:25%;">numéro</th> <th style="width:25%;">date de dépôt</th> <th style="width:25%;">nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> <tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> <tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande												
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande																
<p>7 DIVISIONS    antérieures à la présente demande    n°    date    n°    date</p>																			
<p>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)</p> <p><b>Françoise GIRAUD - CPI n° 92 4022</b></p>		<p>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION</p> <p style="text-align: center;"><i>uncler</i></p>																	
<p>SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</p>		<p> </p>																	



# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

### DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98.13954

### TITRE DE L'INVENTION :

« Préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en présence d'iridium et de platine »

### LE (S) SOUSSIGNÉ (S)

ACETEX CHIMIE

### DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

1. **LE BERRE** Carole  
25, route d'Espagne  
L'Orangerie  
31100 TOULOUSE  
FRANCE

2. **KALCK** Philippe  
8, allée de la Pradine-Tolosane  
31320 AUZEVILLE-TOLOSANE  
FRANCE

3. **SERP** Philippe  
11, rue Saint Joseph  
31400 TOULOUSE  
FRANCE

4. **LAYEILLON** Lise  
11, rue Stanislas Lavigne  
64000 PAU  
FRANCE

5. **THIEBAUT** Daniel  
1, Impasse Jean Racine  
64230 LESCAR  
FRANCE


**NOTA** : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 13 novembre 1998

Conseils en Brevets

Gérard PORTAL  
n° 92-1203

  
Françoise GIRAUD  
n° 92-4022

La présente invention concerne un procédé de préparation en phase liquide d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en présence d'un catalyseur homogène comprenant de l'iridium et du platine.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir une productivité augmentée en acide acétique ainsi qu'une stabilité améliorée du système catalytique employé.

Diverses voies d'accès à l'acide acétique sont connues et exploitées industriellement. Parmi celles-ci figure la réaction de carbonylation du méthanol mise en oeuvre en phase liquide, sous pression de monoxyde de carbone qui est l'un des réactifs, en présence d'un système catalytique homogène. Une autre voie d'accès à l'acide acétique consiste à effectuer l'isomérisation du formiate de méthyle. Cette réaction est, elle-même, généralement réalisée en présence d'un système catalytique en phase homogène. Enfin, selon un autre procédé, on réalise simultanément la carbonylation du méthanol et l'isomérisation du formiate de méthyle.

Plus précisément, le procédé de carbonylation au rhodium est un procédé connu, exploité industriellement et ayant fait l'objet de nombreux articles et brevets comme, par exemple, les brevets américains US 3,769,329 et US 3,813,428.

Les brevets européens EP 618 183 et EP 618 184 ainsi que les brevets européens EP 785 919 et EP 759 022 décrivent un procédé de carbonylation en présence d'un système catalytique à base d'iridium et, le cas échéant, contenant en plus du rhodium.

Un procédé de carbonylation à l'iridium et au ruthénium, actuellement exploité industriellement, est décrit dans le brevet européen EP 643 034.

Plus récemment, une nouvelle voie d'accès constituée par la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle en présence d'iridium a été proposée dans le brevet français FR 2 746 794 et la demande internationale WO 97/35829.

Parallèlement, il a été proposé dans le brevet FR 2 746 795 et la demande internationale WO 97/35828 un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle mettant en oeuvre simultanément la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle et la réaction de carbonylation du méthanol.

Ces différents procédés de production d'acide acétique sont en général mis en oeuvre en continu dans des installations comprenant essentiellement trois

zones. La première correspond à la zone de réaction proprement dite, comprenant un réacteur sous pression dans lequel la carbonylation et/ou l'isomérisation sont effectuées. La seconde est constituée par une zone de séparation de l'acide formé. Cette opération est réalisée par vaporisation partielle du mélange réactionnel dans un appareil appelé flash où la pression est maintenue plus faible que dans le réacteur. La partie vaporisée est ensuite envoyée dans une troisième zone où l'acide acétique produit est purifié. Celle-ci comprend diverses colonnes de distillation dans lesquelles l'acide acétique produit est séparé de l'eau, des réactifs et des sous-produits. La partie du mélange restée sous forme liquide en sortie de la zone de vaporisation et comprenant notamment le catalyseur est recyclée au réacteur.

Le procédé selon l'invention a pour objet un perfectionnement des procédés décrits ci-dessus, qui met en oeuvre un système catalytique en phase homogène comprenant de l'iridium et du platine.

Il a en effet été maintenant trouvé que l'ajout de platine en quantité suffisante et dans des proportions adéquates à un système catalytique à base d'iridium ou d'iridium et de rhodium permettait d'augmenter d'une façon totalement inattendue, la vitesse de production de l'acide. En d'autres termes, le procédé selon l'invention permet d'atteindre une vitesse de réaction supérieure ou égale à celle obtenue, dans les mêmes conditions, avec un système catalytique ne mettant en jeu que de l'iridium ou un mélange iridium/rhodium, alors que le nombre de moles total en métaux utilisés dans le procédé de l'invention demeure inchangé.

Outre l'augmentation de la productivité, le fait d'obtenir des vitesses comparables en mettant en jeu un nombre de moles de catalyseur inférieur, constitue un avantage supplémentaire d'ordre économique : celui de diminuer les coûts en catalyseur.

Il a été, en outre, mis en évidence que le platine accentue notablement la stabilité de l'iridium, même à faible teneur en eau.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en phase liquide. Par conséquent le système catalytique mis en oeuvre se présente sous forme soluble dans le milieu réactionnel.

Le système catalytique convenable à la réalisation de l'invention est à base d'au moins un composé de l'iridium, seul ou en présence de rhodium, d'au moins un promoteur halogéné et comprend en outre au moins un dérivé de platine.

Ainsi, selon une de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en phase liquide par carbonylation du méthanol et/ou isomérisation du formiate de méthyle en présence d'eau, d'un solvant, d'un système catalytique homogène  
 5 comprenant de l'iridium et un promoteur halogéné et de monoxyde de carbone, caractérisé en ce que ledit système catalytique comprend en outre du platine à une teneur d'au moins 4 mmol/l de milieu réactionnel et en ce que le rapport atomique de l'iridium au platine est compris entre 2 et 5.

L'invention consiste donc en un perfectionnement au procédé aussi  
 10 bien de préparation d'acide acétique par isomérisation que par carbonylation ou encore par un procédé mixte d'isomérisation et carbonylation mettant en oeuvre un système catalytique à base d'iridium soluble et un promoteur halogéné et selon lequel on ajoute audit système catalytique, du platine sous une forme soluble dans le milieu.

15 Selon une première variante du procédé de l'invention, on réalise la carbonylation du méthanol en présence d'une pression partielle de monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $200 \cdot 10^5$  Pa.

Selon une seconde variante du procédé, on réalise l'isomérisation du formiate de méthyle en présence d'une pression partielle de monoxyde de carbone  
 20 comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $25 \cdot 10^5$  Pa. Les conditions préférées de la mise en oeuvre d'un tel procédé peuvent être directement obtenues par l'homme du métier en se référant à la demande internationale WO 97/35829 citée précédemment, mais en ajoutant le platine à l'iridium.

Selon une troisième variante du procédé, on réalise simultanément une  
 25 réaction de carbonylation du méthanol et d'isomérisation du formiate de méthyle en présence d'une pression partielle en monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $25 \cdot 10^5$  Pa. Les conditions préférées de la mise en oeuvre d'un tel procédé peuvent être directement obtenues par l'homme du métier en se référant à la demande internationale WO 97/35828 citée précédemment, mais en ajoutant le  
 30 platine à l'iridium.

Dans le système catalytique des trois variantes précédentes, on pourra avantageusement remplacer l'iridium par une combinaison iridium + rhodium.

Lorsque l'on aura recours à un système catalytique contenant du rhodium, le rapport atomique du rhodium à l'iridium pourra varier dans une large  
 35 gamme comprise entre 0,01 et 99.

Le rapport atomique de l'iridium ou, le cas échéant, lorsque le système catalytique comprend en outre du rhodium, de l'ensemble (iridium + rhodium) au platine est compris entre 2 et 5.

5 Généralement, la concentration dans le milieu réactionnel en iridium ou, le cas échéant, en (iridium + rhodium) est comprise entre 0,1 et 100 mmol/l, de préférence entre 1 et 20 mmol/l.

Tous les composés à base de rhodium et d'iridium, utilisés habituellement dans les réactions de carbonylation et/ou d'isomérisation, peuvent être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

10 Tous les composés de l'iridium solubles ou pouvant être solubilisés dans le milieu réactionnel, dans les conditions de réalisation de l'invention, peuvent être utilisés. A titre d'exemple et sans intention de se limiter, conviennent notamment à la mise en oeuvre de l'invention l'iridium à l'état métallique, les sels simples de ce métal, les oxydes ou encore les complexes de coordination.

15 En tant que sels simples d'iridium, on utilise habituellement les halogénures d'iridium. L'halogène est plus particulièrement choisi parmi le chlore, le brome ou l'iode, ce dernier étant préféré. Ainsi les composés comme  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrI}_4$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention.

20 Les oxydes choisis parmi  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  peuvent de même être convenablement mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

En ce qui concerne les complexes de coordination solubles de l'iridium, les composés les plus couramment mis en oeuvre sont ceux présentant des ligands choisis parmi le monoxyde de carbone ou une combinaison monoxyde  
25 de carbone/halogène, l'halogène étant choisi parmi le chlore, le brome ou plus particulièrement l'iode. Il n'est toutefois pas exclu d'utiliser des complexes solubles d'iridium dont les ligands sont choisis parmi des composés organo phosphorés ou organo azotés, par exemple.

En tant que complexes de coordination connus de l'homme du métier, convenant particulièrement à la mise en oeuvre de l'invention, on peut citer sans  
30 intention de se limiter les composés suivants :  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{-Q}^+$  ; formules dans lesquelles Q peut représenter notamment l'hydrogène, les groupes  $\text{NR}_4$ ,  $\text{PR}_4$ , avec R choisi parmi l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné.

35 Ces catalyseurs peuvent être obtenus par toute méthode connue de l'homme du métier. Ainsi, on pourra se reporter aux demandes de brevets



EP 657 386 et EP 737 103 pour la préparation de solutions catalytiques à base d'iridium convenant à la réalisation de la présente invention.

Il est à noter que la réaction selon l'invention peut être mise en oeuvre avec un système catalytique comprenant, outre le platine, l'iridium seul mais aussi  
5 l'iridium et le rhodium.

Généralement, les composés à base de rhodium et d'iridium utilisés sont choisis parmi les complexes de coordination de ces métaux, solubles dans le milieu, dans les conditions de réaction. Plus particulièrement on utilise des complexes de coordination dont les ligands sont d'une part le monoxyde de carbone et d'autre part un halogène, comme le chlore, le brome ou plus  
10 particulièrement l'iode. On peut, bien entendu, mettre en oeuvre des complexes solubles comprenant d'autres ligands que ceux mentionnés, comme notamment des ligands organo-phosphorés ou azotés. Cependant, d'une façon avantageuse, la présente invention ne nécessite pas la mise en oeuvre de complexes de rhodium et  
15 d'iridium de ce type.

Ainsi, à titre d'exemples de complexes de coordination utilisés plus particulièrement dans la présente invention, on peut mentionner notamment les complexes du type  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}_2\text{-Q}^+$ , ou encore des complexes à base des deux  
20 métaux comme  $\text{Rh}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$  ; formules dans lesquelles Q peut représenter notamment l'hydrogène, les groupes  $\text{NR}_4$ ,  $\text{PR}_4$ , avec R choisi parmi l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné.

Peuvent de même être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention, les composés choisis parmi les sels simples de ces éléments comme notamment  
25  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3.4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3.4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhI}_3$ ,  $\text{RhBr}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RhI}_3.4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhBr}_3.4\text{H}_2\text{O}$ , ou encore le rhodium et l'iridium à l'état métallique.

Il est à noter que la liste des composés à base de rhodium et d'iridium mentionnée ci-dessus ne peut être considérée comme exhaustive, et qu'à titre d'exemples supplémentaires de composés des deux métaux précités, on pourra se  
30 référer aux brevets US 3 769 329 et US 3 772 380, dont l'enseignement est inclus ici.

Tous les composés du platine solubles ou pouvant être solubilisés dans le milieu réactionnel, dans les conditions de l'invention, peuvent être utilisés.

A titre d'exemple et sans intention de se limiter, conviennent  
35 notamment à la mise en oeuvre de l'invention le platine à l'état métallique, ses sels simples, ses oxydes ou encore les complexes de coordination de ce métal.

En tant que sels simples, on utilise habituellement les halogénures de platine. L'halogène est plus particulièrement choisi parmi le chlore, le brome ou l'iode, ce dernier étant préféré.

Ainsi, les composés comme  $\text{PtI}_2$ ,  $\text{PtBr}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  
 5  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention.

Les oxydes choisis parmi  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  peuvent de même être convenablement mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

En ce qui concerne les complexes de coordination solubles du platine,  
 10 les composés les plus couramment mis en oeuvre sont ceux présentant des ligands choisis parmi le monoxyde de carbone ou une combinaison monoxyde de carbone/halogène, l'halogène étant choisi parmi le chlore, le brome ou plus particulièrement l'iode. Il n'est toutefois pas exclu d'utiliser des complexes solubles du platine dont les ligands sont choisis parmi des composés organo  
 15 phosphorés ou organo azotés, par exemple.

En tant que complexes de coordination connus de l'homme du métier, convenant particulièrement à la mise en oeuvre de l'invention, on peut citer sans intention de se limiter les composés suivants :  $\text{PtI}_2(\text{CO})_2$ ,  $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$ ,  
 20  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}[\text{Q}^+]_2$ ,  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}[\text{Q}^+]_2$  ; formules dans lesquelles Q peut représenter notamment l'hydrogène, les groupes  $\text{NR}_4$ ,  $\text{PR}_4$ , avec R choisi parmi l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné.

Généralement, les composés à base de rhodium, d'iridium et de platine utilisés sont choisis parmi les complexes de coordination de ces métaux, solubles dans le milieu, dans les conditions de réaction. Plus particulièrement, on utilise  
 25 des complexes de coordination dont les ligands sont d'une part le monoxyde de carbone et d'autre part un halogène, comme le chlore, le brome ou plus particulièrement l'iode. On peut, bien entendu, mettre en oeuvre des complexes solubles comprenant d'autres ligands que ceux mentionnés, comme notamment des ligands organo-phosphorés ou azotés. On peut mentionner également des  
 30 complexes de deux ou trois des métaux précédemment cités, et sans intention de se limiter, on peut citer  $[\text{PtRh}_5(\text{CO})_{15}]^-\text{Q}^+$ , Q étant tel que défini ci-dessus.

Une caractéristique importante de l'invention réside dans la quantité de platine, qui doit dépasser une certaine valeur dans le mélange réactionnel et qui doit être dans des proportions adéquates par rapport à l'iridium. La concentration  
 35 en platine est au moins égale à 4 mmol/l et, de plus, le rapport atomique de l'iridium ou de l'ensemble (iridium + rhodium) au platine est compris entre 2 et 5.

Il a été, en effet, observé de manière totalement inattendue que de telles conditions permettaient une augmentation considérable de la vitesse de réaction. Dans ces conditions, et de façon remarquable, la stabilité du système catalytique est également nettement améliorée.

5                   Outre les composés mentionnés ci-dessus, le système catalytique selon l'invention comprend un promoteur halogéné. Celui-ci peut se présenter sous la forme d'un halogène seul, ou en combinaison avec d'autres éléments tels que, par exemple, l'hydrogène, le radical méthyle ou acétyle.

                  L'halogène est en général choisi parmi le chlore, le brome ou l'iode.  
10 l'iode étant préféré.

                  A titre de composés halogénés susceptibles d'être également utilisés en tant que promoteurs, on peut citer l'iode, l'acide iodhydrique, l'iodure de méthyle, l'iodure d'acétyle.

                  De préférence, on utilisera l'iodure de méthyle en tant que promoteur  
15 halogéné.

                  Selon une variante de l'invention, le promoteur halogéné est introduit dans le mélange réactionnel, partiellement ou totalement, sous la forme d'un précurseur. Dans un tel cas, ledit précurseur se présente généralement sous la forme d'un composé susceptible de libérer dans le milieu réactionnel, le radical  
20 hydrocarboné du promoteur halogéné précité, sous l'action d'un halogène ou de l'acide halogénhydrique notamment, ces derniers composés étant présents dans le milieu ou bien introduits dans ce but.

                  A titre d'exemples non limitatifs de précurseurs convenables, on peut citer les composés choisis parmi le méthanol, le diméthyléther, l'acétate de  
25 méthyle ou le formiate de méthyle utilisés seuls ou en mélange.

                  La quantité de promoteur halogéné présent dans le mélange réactionnel est avantageusement inférieure ou égale à 20 %, rapporté au poids total dudit mélange. De préférence, la teneur en promoteur halogéné est inférieure  
ou égale à 15 %.

30                   Il est à noter que si le promoteur précité est introduit partiellement ou totalement, sous la forme d'un précurseur, la quantité de précurseur ou de mélange promoteur/précurseur est telle qu'elle permette d'obtenir une quantité équivalente à celle mentionnée ci-dessus.

                  Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre en alimentant au  
35 réacteur du méthanol en tant que seul réactif dans le cas de la carbonylation seule. Il peut aussi être mis en oeuvre en alimentant le réacteur en formiate de méthyle

dans le cas d'un procédé par isomérisation, ou encore en formiate de méthyle et en méthanol dans le cas d'un procédé mixte par isomérisation et carbonylation simultanées.

La réaction selon l'invention est effectuée en outre en présence d'eau.

- 5 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une bonne productivité à de faibles teneurs en eau, sans perte de métal catalytique par précipitation.

Ainsi, le procédé, objet de l'invention, peut être réalisé dans une large gamme de concentrations en eau dans le milieu réactionnel, mais de préférence à une concentration inférieure ou égale à 14 %, rapportée au poids total dudit milieu. Plus particulièrement la teneur en eau dans le milieu réactionnel est inférieure ou égale à 10 %.

- 10 Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en présence d'iodures sous forme soluble dans le milieu réactionnel. Les iodures peuvent être introduits en tant que tels dans le milieu réactionnel mais aussi sous la forme de composés susceptibles de former des iodures solubles.

Par iodures, on entend des espèces ioniques, c'est-à-dire ne comprenant pas les iodures covalents (tels que notamment le promoteur halogéné) ni l'acide iodhydrique.

- 20 Ainsi, les iodures introduits dans ledit mélange, en tant que tels, sont choisis parmi les iodures minéraux ou organiques.

A titre d'iodures minéraux, on peut citer principalement les iodures de métaux alcalino-terreux ou alcalins, ces derniers étant préférés. On peut citer parmi ceux-ci l'iodure de potassium, l'iodure de lithium, l'iodure de sodium.

- 25 A titre d'iodures organiques, on peut citer les composés organiques, comprenant au moins un groupe organo-phosphoré et/ou au moins un groupe organo-azoté, réagissant avec des composés à base d'iode, pour donner des espèces ioniques renfermant cet halogène. A titre d'exemple, on peut mentionner l'iodure de tétraphényl phosphonium, l'iodure de N-méthyltriéthyl ammonium.

- 30 A titre de composés susceptibles de former des iodures solubles dans le milieu réactionnel, on peut citer par exemple les carboxylates, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que l'acétate de lithium, la potasse, la soude notamment.

En outre, il est à noter que les iodures peuvent avoir d'autres origines que celles indiquées ci-dessus.

Ainsi, ces composés peuvent provenir d'impuretés comme les métaux alcalins ou alcalino-terreux, impuretés présentes dans les matières premières employées pour préparer la solution catalytique.

Les iodures peuvent de même provenir des métaux de corrosion apparaissant pendant la réaction. Il est préférable de maintenir le seuil de concentration de ces métaux relativement faible, de l'ordre de quelques centaines de parties par millions, car ils ont notamment pour effet de favoriser la réaction de gaz à l'eau et contribuent à augmenter le rapport atomique iodures/iridium.

Il est possible d'introduire dans le milieu réactionnel une quantité d'iodures particulière selon la quantité d'iridium présent dans le milieu. Ainsi, cette quantité d'iodures introduite est telle que le rapport atomique iodures introduits/iridium (exprimé en mole/mole) est inférieur à 10 et à maintenir ce rapport dans la gamme indiquée, pendant la réaction.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le rapport atomique iodures/iridium est maintenu inférieur à 3. Plus particulièrement, ce rapport est inférieur à 1,5.

On a trouvé que l'ajout de telles quantités d'iodures permet d'améliorer la stabilité du catalyseur et de conserver une productivité importante au procédé.

Par conséquent, la présente invention est plus particulièrement destinée à être mise en oeuvre en continu et les conditions stables de fonctionnement du procédé correspondent à la composition et aux proportions indiquées.

Plus particulièrement, en ce qui concerne les iodures solubles, le maintien du rapport atomique iodures solubles/iridium peut être effectué en traitant un mélange comprenant au moins le composé de l'iridium, avec une résine échangeuse d'ions puis en ajoutant des iodures sous forme soluble dans une quantité telle que ledit rapport soit inférieur à 10.

Outre les composés et réactifs précédemment mentionnés, la réaction selon l'invention est avantageusement réalisée en présence d'esters.

De préférence, l'ester utilisé est l'acétate de méthyle et/ou le formiate de méthyle, utilisés en tant que tels ou sous forme masquée.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la teneur en ester est avantageusement inférieure ou égale à 40 % en poids, rapportés au poids du mélange réactionnel. Plus particulièrement cette teneur reste inférieure ou égale à 30 %.

Enfin la réaction est effectuée en présence d'un solvant. Avantageusement, le solvant mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est l'acide acétique ou l'acide formique. Bien entendu d'autres solvants peuvent être utilisés, comme notamment les composés inertes vis-à-vis du mélange réactionnel et présentant un point d'ébullition supérieur à celui de l'acide formé.

La réaction est en général mise en oeuvre à une température comprise entre 150 et 250°C. Plus particulièrement la température de réaction est comprise entre 175 et 210°C. De préférence, elle est comprise entre 175 et 200°C.

La pression totale sous laquelle est conduite la réaction est en général supérieure à la pression atmosphérique. Plus particulièrement elle est avantagement inférieure à  $200.10^5$  Pa et de préférence inférieure ou égale à  $50.10^5$  Pa. Dans le cas d'un procédé selon l'invention mettant en oeuvre l'isomérisation du formiate de méthyle, éventuellement simultanément avec la carbonylation du méthanol, la pression partielle de CO sera avantagement, comme indiqué précédemment, comprise entre  $0,1.10^5$  Pa et  $25.10^5$  Pa. Les pressions sont exprimées en pascals absolus, et sont été mesurées à chaud, c'est-à-dire dans les conditions de température de la réaction.

Le procédé selon l'invention est de préférence mis en oeuvre en présence d'une teneur en métaux de corrosion inférieure à quelques centaines de ppm, de préférence inférieure à 200 ppm. Les métaux de corrosion sont notamment le fer, le nickel, le chrome, le molybdène et le zirconium. La teneur en métaux de corrosion dans le mélange réactionnel est maintenue par les méthodes connues de l'homme du métier, comme par exemple la précipitation sélective, l'extraction liquide-liquide, le passage sur des résines échangeuses d'ions.

D'une façon générale, le procédé de l'invention est avantagement mis en oeuvre en continu.

La réaction est mise en oeuvre dans des appareillages résistant à la corrosion créée par le milieu. Ainsi, le zirconium ou encore les alliages du type Hastelloy® C ou B, conviennent particulièrement bien aux conditions de mise en oeuvre de la réaction.

Lors du démarrage de la réaction, les divers composants sont introduits dans un réacteur approprié, muni de moyens d'agitation pour assurer une bonne homogénéité du mélange réactionnel. Il est à noter que si le réacteur comprend de préférence des moyens d'agitation mécanique du mélange réactionnel, il n'est pas exclu d'opérer sans de tels moyens, l'homogénéisation du

mélange pouvant être réalisée par l'introduction du monoxyde de carbone dans le réacteur.

Il est à noter que la réaction pourrait être convenablement mise en oeuvre dans un réacteur de type piston.

5 La combinaison de plusieurs réacteurs de type agité et piston est bien entendu envisageable.

L'introduction de monoxyde de carbone peut avoir lieu directement dans le réacteur où a lieu la réaction selon l'invention, mais aussi dans la zone de recyclage qui sera décrite plus bas.

10 Le mélange réactionnel en sortie du réacteur est traité de manière appropriée pour séparer les produits du mélange réactionnel comprenant notamment le catalyseur.

A ce titre, et dans le cas de mise en oeuvre de la réaction en continu, on peut employer par exemple une technique classique consistant à détendre le  
15 mélange de manière à provoquer une vaporisation partielle de ce dernier. Cette opération peut être mise en oeuvre grâce à une vanne permettant de détendre le mélange, ce dernier étant introduit dans un séparateur (dit séparateur flash). L'opération peut avoir lieu avec ou, de préférence, sans apport de chaleur, c'est-à-dire dans des conditions adiabatiques.

20 La partie non vaporisée, comprenant notamment le catalyseur resté en solution, est recyclée de manière avantageuse au réacteur, classiquement au moyen d'une pompe.

La partie vaporisée, comprenant en outre l'acide acétique et/ou l'acétate de méthyle produits, est ensuite envoyée dans une zone de purification,  
25 comprenant, de manière habituelle, diverses colonnes de distillation.

Enfin, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en intercalant entre le réacteur principal et la zone de vaporisation partielle, plus particulièrement en amont de la vanne de détente du mélange réactionnel, un réacteur supplémentaire dans lequel le monoxyde de carbone présent à l'état  
30 dissous et/ou entraîné sera consommé, entièrement ou partiellement.

Les conditions préférées de la mise en oeuvre d'un tel procédé peuvent être directement obtenues par l'homme du métier en se référant au brevet 2 750 984 mais en ajoutant, selon l'invention, du platine à l'iridium.

## EXEMPLES

On a réalisé une série d'essais en tout point identiques entre eux, à l'exception de la nature et de la composition du système catalytique. Les conditions opératoires de ces essais sont détaillées dans l'essai comparatif A ci-dessous.

Les résultats obtenus dans les différents essais sont rassemblés dans le tableau ci-après dans lequel on a donné :

- dans la colonne intitulée  $V_{carb}$ , les vitesses de carbonylation calculées par rapport à la consommation de CO mesurée au réacteur après 10 minutes de réaction et correspondant à la quantité d'acide acétique formé par carbonylation pendant cette période,

- dans la colonne intitulée TOF (TOF étant l'abréviation de l'expression anglaise Turnover Frequency), le rapport de la vitesse à la concentration en métal total.

Ce tableau met clairement en évidence l'amélioration de la vitesse de carbonylation pour une teneur suffisante en platine dans le système catalytique et un rapport atomique adéquat de l'iridium au platine.

### Essai comparatif A : Réaction de carbonylation en présence d'iridium seul

Tout d'abord, la solution catalytique est préparée comme suit :

On introduit dans un autoclave :

- 0,454 g d'iodure d'iridium,
- 10 g d'acide acétique,
- 1 g d'eau.

L'autoclave est ensuite pressurisé sous 6 bar absolus de monoxyde de carbone à température ambiante.

On porte la température à 190°C.

La durée de la préparation de la solution catalytique est de 25 minutes.

La réaction de carbonylation est mise en oeuvre comme suit :

Dans l'autoclave, on injecte sous pression de CO, de l'acide acétique, de l'iodure de méthyle, de l'eau, du méthanol et de l'acétate de méthyle.

La composition initiale du mélange réactionnel est la suivante (en poids) :

eau :	6,4 %
acétate de méthyle :	30 %
iodure de méthyle :	10 %



méthanol : 5,7 %  
 iridium : 1 943 ppm  
 acide acétique : complément à 100 %.

- La masse de liquide réactionnel est de 72 g.
- 5 La pression totale est maintenue constante à 30 bar absolus par injection de monoxyde de carbone.
- La température est maintenue à  $190^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .
- La vitesse de carbonylation ( $V_{\text{carb}}$ ) est de 11 mol/l/h.
- Le TOF est de  $1\,030\text{ h}^{-1}$ .
- 10 Après réaction, on observe un léger dépôt métallique dans l'autoclave.

**Essai comparatif B : Réaction de carbonylation en présence d'iridium seul**

- On introduit dans l'autoclave 0,782 g d'iodure d'iridium. La teneur totale en catalyseur dans le mélange réactionnel est de 3 243 ppm.
- 15 La masse de liquide réactionnel est de 74 g.
- La vitesse de carbonylation est égale à 18 mol/l/h.
- Le TOF calculé est de  $1\,010\text{ h}^{-1}$ .
- On observe un dépôt dans le réacteur après ouverture.

20 **Essai comparatif C : Réaction de carbonylation en présence de rhodium et d'iridium**

- On introduit dans l'autoclave :
- 0,473 g d'iodure de rhodium,
  - 0,256 g d'iodure d'iridium.
- 25 La teneur totale en catalyseur dans le mélange réactionnel est de 2 392 ppm. Le rapport atomique des teneurs en rhodium et iridium est de 70/30.
- La masse de liquide réactionnel est de 75 g.
- La vitesse de carbonylation est égale à 17 mol/l/h.
- Le TOF calculé est de  $860\text{ h}^{-1}$ .
- 30 On observe un dépôt dans l'autoclave après ouverture.

**Essai comparatif D : Réaction de carbonylation en présence d'iridium et platine à concentration de platine inférieure à 4 mmol/l.**

- On introduit dans l'autoclave :
- 35 - 0,096 g d'iodure de platine,
- 0,454 g d'iodure d'iridium.

La teneur totale en catalyseur dans le mélange réactionnel est de 2 487 ppm.

La concentration en platine est de 3,1 mmol/l et le rapport atomique de l'iridium au platine est de 3.

5 La masse de liquide réactionnel est de 73 g.

La vitesse de carbonylation est égale à 10 mol/l/h.

Le TOF est égal à 730 h<sup>-1</sup>.

On observe des traces de dépôt lors de l'ouverture de l'autoclave.

10 **Essai comparatif E : Réaction de carbonylation en présence de platine seul**

On introduit dans l'autoclave 0,48 g d'iodure de platine. La teneur totale en catalyseur dans le mélange réactionnel est de 3 114 ppm.

La masse de liquide réactionnel est de 67 g.

La vitesse de carbonylation est nulle.

15 Le TOF calculé est nul.

On observe un dépôt important dans l'autoclave après ouverture.

**Essai comparatif F : Réaction de carbonylation en présence de rhodium seul**

On introduit dans l'autoclave 1,2 g d'iodure de rhodium.

20 La teneur totale en catalyseur dans le mélange réactionnel est de 3 361 ppm.

La masse de liquide réactionnel est de 76 g.

La vitesse de carbonylation est égale à 16,5 mol/l/h.

Le TOF calculé est de 470 h<sup>-1</sup>.

25 On observe un dépôt important dans l'autoclave après ouverture.

**Exemple selon l'invention : Réaction de carbonylation en présence d'iridium et de platine à teneur en platine supérieure à 4 mmol/l.**

On introduit dans l'autoclave :

30 - 0,144 g d'iodure de platine,

- 0,547 g d'iodure d'iridium.

La teneur totale en catalyseur dans le mélange réactionnel est de 3 163 ppm. La concentration en platine est de 4,7 mmol/l et le rapport atomique de l'iridium au platine est de 2,7.

35 La masse de liquide réactionnel est de 73 g.

La vitesse de carbonylation est de 21 mol/l/h.

Le TOF est égal à  $1\,190\text{ h}^{-1}$ .

Aucun dépôt n'est observé à l'ouverture de l'autoclave.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau ci-dessous :

5

TABLEAU

Essais	Teneur catalyseur (ppm en poids)	Proportion Rh/Ir	Proportion Ir/Pt	Vcarb (mol/l/h)	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
A	1 943	0/100	100/0	11	1 030
B	3 243	0/100	100/0	18	1 010
C	2 392	70/30	100/0	17	860
D	2 487	0/100	75/25	10	730
E	3 114	0/0	0/100	0	0
F	3 361	100/0	0/0	16,5	470
Ex. selon l'invention	3 163	0/100	73/27	21	1 190

Les rapports Rh/Ir et Ir/Pt sont exprimés en moles/moles.

10 L'ensemble des essais décrits ci-dessus met en évidence les points suivants :

\* Le platine seul n'a pas d'action catalytique pour la carbonylation du méthanol (essai E).

15 \* Utilisé en quantité suffisante et dans des proportions adéquates par rapport à l'iridium (essai selon l'invention), le platine augmente l'activité catalytique de l'iridium pour la carbonylation du méthanol, comparativement au rhodium seul (essai F), à l'iridium seul (essais A et B), à l'iridium + rhodium (essai C) et à l'iridium + platine, ce dernier étant à une concentration inférieure à  $4\text{ mmol/l}$  (essai D).

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en phase liquide par carbonylation du méthanol et/ou isomérisation du formiate de méthyle en présence d'eau, d'un solvant, d'un système catalytique homogène comprenant de l'iridium et un promoteur halogéné et de monoxyde de carbone, caractérisé en ce que ledit système catalytique comprend du platine à une teneur d'au moins 4 mmol/l de milieu réactionnel et en ce que le rapport atomique de l'iridium au platine est compris entre 2 et 5.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé de carbonylation de méthanol selon lequel on maintient une pression partielle en monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $200 \cdot 10^5$  Pa.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé d'isomérisation du formiate de méthyle selon lequel on maintient une pression partielle en monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $25 \cdot 10^5$  Pa.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend simultanément une réaction de carbonylation de méthanol et d'isomérisation de formiate de méthyle et est réalisé sous une pression partielle en monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $25 \cdot 10^5$  Pa.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit système catalytique contient en outre du rhodium.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport atomique du rhodium à l'iridium est compris entre 0,01 et 99.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un système catalytique dans lequel le rapport atomique de l'ensemble (iridium + rhodium) au platine est compris entre 2 et 5.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une concentration en iridium et, le cas échéant, en iridium et rhodium dans le milieu réactionnel comprise entre 0,1 et 100 mmol/l, de préférence entre 1 et 20 mmol/l.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'une teneur en eau inférieure ou égale à 14 % en poids rapporté au poids total du milieu réactionnel et de préférence à une teneur inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport audit milieu réactionnel.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit promoteur halogéné peut être l'halogène seul ou comprendre de l'hydrogène ou un radical méthyle ou acétyle.

5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit promoteur halogéné est l'iodure de méthyle.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'une teneur en promoteur halogéné inférieure ou égale à 20 % en poids, rapporté au poids total du mélange réactionnel et, de préférence, inférieure à 15 %.

10 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'une teneur en ester inférieure à 40 % en poids, rapporté au poids total du mélange réactionnel et, de préférence, inférieure à 30 % par rapport au poids dudit mélange réactionnel.

15 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on introduit dans le milieu réactionnel des iodures dans des proportions telles que le rapport atomique des iodures introduits dans le milieu réactionnel et de l'iridium soit maintenu inférieur à 10.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en continu.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le platine est sous la forme d'iodure de platine dans ledit système catalytique.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**